

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] The polypropylene resin constituent characterized by containing one sort or two sorts or more of amide system compounds shown by the general formula (1).

[Formula 1] $R1-(CONH-R2)_a$ (1)

R1 expresses aliphatic series polycarboxylic acid residue, alicyclic group polycarboxylic acid residue, or aromatic-polycarboxylic-acids residue among [type. R2 is the alkyl group of carbon numbers 4-18, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, a cyclo alkenyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, and [Formula 2].



[Formula 3]



[Formula 4]



Or [Formula 5]



It comes out and the radical shown is expressed. R3, R5, and R8 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkoxyl group, a cycloalkyl radical, a phenyl group, or a halogen atom, respectively. R6 expresses an alkyl group, an alkenyl radical, an alkoxyl group, a cycloalkyl radical, or a phenyl group. R4 and R7 express the shape of a straight chain, and a branched-chain alkylene group, respectively. a shows the integer of 3-6. b and d show the integer of 1-5, respectively. c and e show the integer of 0-5, respectively. In addition, a R2, b R3, c R5, d R6, and e R8 are the independent radicals, respectively.]

[Claim 2] R2 in a general formula (1) is an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, a cyclo alkenyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, and [Formula 2].

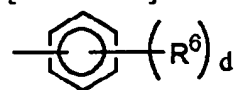


[Formula 3]

[Formula 3]



[Formula 4]



Or [Formula 5]



The polypropylene resin constituent according to claim 1 which is the radical come out of and shown.
 [Claim 3] How to make the crystallinity and rigidity of a polypropylene resin constituent improve by making one sort or two sorts or more of amide system compounds shown by the general formula (1) according to claim 1 contain.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the polypropylene resin constituent excellent in crystallinity and rigidity.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the moldability, the mechanical characteristic, the electrical property, etc. are excellent, the polypropylene system polymer is applied to various fields as materials, such as film shaping, sheet forming, blow molding, and injection molding.

[0003] However, the present condition was that the resin concerned is that to which the application was restricted since the resin performance which has the trouble that crystallinity and rigidity are low, and was excellent in the resin original depending on a certain kind of application was not fully able to be pulled out although it generally had the outstanding physical properties.

[0004] Attempts various for the purpose which improves the crystallinity and rigidity of a polypropylene system polymer until now have been performed. For example, the approach of adding resin modifiers, such as a metal salt of a carboxylic acid, a metal salt of aromatic carboxylic acid, a metal salt of an aromatic series phosphoric acid, the amine salt and metal salt of aliphatic series dicarboxylic acid, and a sorbitol derivative, is learned.

[0005] However, these compounds have the inadequate reforming effectiveness, or it has the trouble of the thermal resistance of the resin modifier itself being low, and promoting degradation of resin further, and, in addition, the room of an improvement is accepted.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention cancels the trouble of the above-mentioned resin modifier, and aims at proposing the new useful polypropylene resin constituent which improved from crystallinity or rigid one.

[0007]

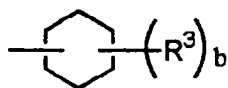
[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of this present condition that the above-mentioned technical problem should be solved, by blending the amide system compound which has specific structure to a polypropylene resin, this invention persons find out that expected effectiveness is acquired, and came to complete this invention based on this knowledge.

[0008] That is, the polypropylene resin constituent concerning this invention is characterized by containing one sort or two sorts or more of amide system compounds shown by the general formula (1).

[Formula 6] $R_1-(CONH-R_2)_a$ (1)

R_1 expresses aliphatic series polycarboxylic acid residue, alicyclic group polycarboxylic acid residue, or aromatic-polycarboxylic-acids residue among [type. R_2 is the alkyl group of carbon numbers 4-18, an alkenyl radical, a cycloalkyl radical, a cyclo alkenyl radical, a phenyl group, a naphthyl group, and

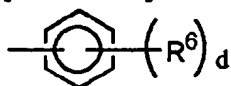
[Formula 7].



[Formula 8]



[Formula 9]



Or [Formula 10]



It comes out and the radical shown is expressed. R3, R5, and R8 express an alkyl group, an alkenyl radical, an alkoxyl group, a cycloalkyl radical, a phenyl group, or a halogen atom, respectively. R6 expresses an alkyl group, an alkenyl radical, an alkoxyl group, a cycloalkyl radical, or a phenyl group. R4 and R7 express the shape of a straight chain, and a branched-chain alkylene group, respectively. a shows the integer of 3-6. b and d show the integer of 1-5, respectively. c and e show the integer of 0-5, respectively. In addition, a R2, b R3, c R5, d R6, and e R8 are the independent radicals, respectively.]

[0009] The amide system compound shown by the general formula (1) can be easily prepared by amidating predetermined polycarboxylic acid or its acid anhydride, one sort, or two sorts or more of monoamines according to a well-known approach conventionally.

[0010] As polycarboxylic acid concerning this invention, aliphatic series polycarboxylic acid (preferably saturation of carbon numbers 3-30 or aliphatic series polycarboxylic acid of partial saturation), alicycle group polycarboxylic acid, and aromatic polycarboxylic acids are mentioned. This polycarboxylic acid may have one piece or two hydroxyl groups or more, the alkyl group, the alkenyl radical, and/or the acetoxy radical as a substituent.

[0011] As aliphatic series polycarboxylic acid, a citric acid, methane tricarboxylic acid, Ethane tricarboxylic acid, propane tricarboxylic acid, propene tricarboxylic acid, Camphoronic acid, butane tricarboxylic acid, pentane tricarboxylic acid, hexane tricarboxylic acid, Heptane tricarboxylic acid, octane tricarboxylic acid, nonane tricarboxylic acid, Deccan tricarboxylic acid, acetoxy propane tricarboxylic acid, acetoxy pentane tricarboxylic acid, Acetoxy heptane tricarboxylic acid, ethane tetracarboxylic acid, propane tetracarboxylic acid, Butane tetracarboxylic acid, pentane tetracarboxylic acid, dodecane tetracarboxylic acid, A pentane PENTA carboxylic acid, an acetoxy pentane PENTA carboxylic acid, A pentane hexa carboxylic acid, a tetradecane hexa carboxylic acid, ethylenediaminetetraacetic acid, nitrilotriacetic acid, the ethylene glycol screws (beta-aminoethyl ether) N and N, N', and N' -4 acetic acid a diethylenetriamine pentaacetic acid, N-hydroxyethyl ethylenediamine-N, N', and N' -3 acetic acid 1 and 3-diaminopropane-2-all - N, N, N', and N' -4 acetic acid 1 and 2-diaminopropane - N, N, N', and N' -4 acetic acid, triethylenetetramine 6 acetic acid, NITORI 3 propionic acid, 1, 6-hexamethylenediamine tetraacetic acid, N-(2-carboxy ethyl) iminodiacetic acid, etc. are illustrated.

[0012] As alicycle group polycarboxylic acid, cyclohexane tricarboxylic acid, a KANHO acid, Transformer-KANHO tricarboxylic acid, cyclobutane tetracarboxylic acid, Cyclopentane tetracarboxylic acid, cyclohexane tetracarboxylic acid, tetrahydrofuran tetracarboxylic acid, 3, 4-dicarboxy - 1, 2, 3, 4-tetrahydro-1-naphthalene succinic acid (it is written as "TDA" below.) And the low-grade alkylation object (for example, the methylation object of the 1st place, the 5th place, the 6th place, or the 7th place,

especially 1-methylation object are recommended.) The 5-(succinic acid)-3-methyl-3-cyclohexene -1, 2-dicarboxylic acid (it is written as "SMSD" below.), Bicyclo [2.2.2] OKUTA-7-en - 2, 3, 5, 6-tetracarboxylic acid, a cyclohexane hexa carboxylic acid, 5, 6 and 9, 10-tetra-carboxy tricyclo -(02 6. 2.2. 7)- Dodeca - 2, 11-diene (it is written as "PNDA" below.) And the low-grade alkylation object (for example, the methylation object of the 3rd place, the 8th place, the 11th place, or the 12th place, especially 3-methylation object are recommended.) 1, 2-cyclohexanediaminetetraacetic acid, 2 and 3, 5-TORIKARUBOKI gardenia fruit clo pentyl acetic acid, 6-methyl-4-cyclohexene - 1, 2, 3-tricarboxylic acid, 3 and 5, a 6-TORIKARUBOKISHINORUBONEN-2-acetic acid, A thio screw (NORUBONEN -2, 3-dicarboxylic acid), bicyclo [4.2.0] octane - 3, 4, 7, 8-tetracarboxylic acid, - bicyclo propane -2, 2', and 1 and 1 '3, 3'-tetracarboxylic acid, 1, 2-bis(2, 3-dimethyl -2, 3-dicarboxy cyclo butyl) ethane, Pyrazine - 2, 3 and 5, 6-tetracarboxylic acid, and tricyclo [4. 2.2.02, 5] Deccan-9-en - 3, 4, 7, 8-tetracarboxylic acid, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 13-octahydro phenanthrene - 3, 4, 5, 6-tetracarboxylic acid, 1 and 3, 5-trimethyl -1, 3, and 5-cyclohexane tricarboxylic acid etc. is illustrated.

[0013] As aromatic polycarboxylic acids, benzene tricarboxylic acid, benzene tetracarboxylic acid, Benzophenone tetracarboxylic acid, biphenyl tetracarboxylic acid, biphenyl ether tetracarboxylic acid, Diphenyl sulfone tetracarboxylic acid, diphenylmethane tetracarboxylic acid, perylene tetracarboxylic acid, naphthalene tetracarboxylic acid, ethylene glycol-trimellitic acid diester (it is written as "TMEG" below.) Benzenehexacarboxylic acid, glycerol-trimellitic acid triester (it is written as "TMTA" below.) A 4 and 4'-JINAFUTARU acid, a benzidine -3, 3 ' - dicarboxy-N, N' -4 acetic acid, diphenyl propane tetracarboxylic acid, anthracene tetracarboxylic acid, phthalocyanine tetracarboxylic acid, etc. are illustrated.

[0014] As monoamine concerning this invention, the aliphatic series monoamine, alicycle group monoamine, and aromatic series monoamine which are illustrated below are mentioned.

[0015] As aliphatic series monoamine, the monoamine which has the alkyl group of the shape of a straight chain and the branched-chain carbon numbers 4-18 or the alkenyl radical of carbon numbers 2-18 is mentioned. Specifically

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3401868号
(P3401868)

(45) 発行日 平成15年4月28日(2003.4.28)

(24) 登録日 平成15年2月28日(2003.2.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

C 0 8 L 23/10

C 0 8 L 23/10

C 0 8 K 5/20

C 0 8 K 5/20

請求項の数 3 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平5-269840

(22) 出願日 平成5年9月30日(1993.9.30)

(65) 公開番号 特開平6-192496

(43) 公開日 平成6年7月12日(1994.7.12)

審査請求日 平成12年9月28日(2000.9.28)

(31) 優先権主張番号 特願平4-308233

(32) 優先日 平成4年10月22日(1992.10.22)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000191250

新日本理化学株式会社

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

(72) 発明者 溝口 和昭

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化学株式会社内

(72) 発明者 吉村 雅史

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化学株式会社内

(72) 発明者 池田 直紀

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化学株式会社内

(72) 発明者 定光 清

京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地

新日本理化学株式会社内

審査官 三谷 祥子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリプロピレン系樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示される1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とするポリプロピレン系樹脂組成物。

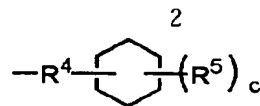
【化1】 $R^1 - (CONH - R^2)_a$ (1)

【式中、 R^1 は脂肪族ポリカルボン酸残基、脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、

【化2】



【化3】



【化4】



又は

【化5】



で示される基を表す。 R^3 、 R^5 、 R^8 は夫々、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 R^6 はアルキ

3

ル基、アルケニル基、アルコキシル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。 R^4 、 R^7 は夫々、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 a は3～6の整数を示す。 b 、 d は夫々1～5の整数を示す。 c 、 e は夫々0～5の整数を示す。尚、 a 個の R^2 、 b 個の R^3 、 c 個の R^5 、 d 個の R^6 、 e 個の R^8 は夫々独立した基である。]

【請求項2】一般式(1)における R^2 が、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、

【化2】



【化3】



【化4】



又は

【化5】



で示される基である、請求項1に記載のポリプロピレン系樹脂組成物。

【請求項3】請求項1に記載の一般式(1)で示される1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有させることにより、ポリプロピレン系樹脂組成物の結晶性及び剛性を改善させる方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、結晶性及び剛性に優れたポリプロピレン系樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリプロピレン系重合体は、成形性、機械特性、電気特性等が優れているために、フィルム成形、シート成形、ブロー成形、射出成形等の素材として、様々な分野に応用されている。

【0003】しかし、当該樹脂は、一般的には優れた物性を有しているものの、結晶性及び剛性が低いという問題点があり、ある種の用途によっては、その樹脂本来の優れた性能が十分に引き出せないために、その適用が制限されたものとなっているのが現状であった。

【0004】今までにポリプロピレン系重合体の結晶性及び剛性を改良する目的で種々の試みが行われてきた。

例えば、カルボン酸の金属塩、芳香族カルボン酸の金属

4

塩、芳香族リン酸の金属塩、脂肪族ジカルボン酸のアミン塩や金属塩、ソルビトール誘導体等の樹脂改質剤を添加する方法が知られている。

【0005】しかし、これらの化合物は、改質効果が不十分であったり、樹脂改質剤そのものの耐熱性が低く、更には樹脂の劣化を促進する等の問題点を有しており、尚、改善の余地が認められる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の樹脂改質剤の問題点を解消し、結晶性及剛性のより向上した新規有用なポリプロピレン系樹脂組成物を提案することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる現状に鑑み、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、ポリプロピレン系樹脂に対し、特定の構造を有するアミド系化合物を配合することにより所期の効果が得られることを見だし、かかる知見に基づいて本発明を完成するに至った。

20 【0008】即ち、本発明に係るポリプロピレン系樹脂組成物は、一般式(1)で示される1種若しくは2種以上のアミド系化合物を含有することを特徴とする。

【化6】 $R^1 - (\text{CONH} - R^2)_a$ (1)

【式中、 R^1 は脂肪族ポリカルボン酸残基、脂環族ポリカルボン酸残基又は芳香族ポリカルボン酸残基を表す。 R^2 は炭素数4～18のアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基、フェニル基、ナフチル基、

【化7】



【化8】



【化9】



又は

【化10】



で示される基を表す。 R^3 、 R^5 、 R^8 は夫々、アルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、シクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。 R^6 はアルキル基、アルケニル基、アルコキシル基、シクロアルキル基又はフェニル基を表す。 R^4 、 R^7 は夫々、直鎖状又

5

は分岐鎖状のアルキレン基を表す。aは3～6の整数を示す。b、dは夫々1～5の整数を示す。c、eは夫々0～5の整数を示す。尚、a個の R^2 、b個の R^3 、c個の R^5 、d個の R^6 、e個の R^8 は夫々独立した基である。]

【0009】一般式(1)で示されるアミド系化合物は、所定のポリカルボン酸又はその酸無水物と1種若しくは2種以上のモノアミンとを従来公知の方法に従ってアミド化することにより容易に調製することができる。

【0010】本発明に係るポリカルボン酸としては、脂肪族ポリカルボン酸(好ましくは、炭素数3～30の飽和又は不飽和の脂肪族ポリカルボン酸)、脂環族ポリカルボン酸及び芳香族ポリカルボン酸が挙げられる。かかるポリカルボン酸は、置換基として1個若しくは2個以上の水酸基、アルキル基、アルケニル基及び/又はアセトキシ基を有していても良い。

【0011】脂肪族ポリカルボン酸としては、クエン酸、メタントリカルボン酸、エタントリカルボン酸、プロパントリカルボン酸、プロペントリカルボン酸、カンホロン酸、ブタントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、ヘプタントリカルボン酸、オクタントリカルボン酸、ノナントリカルボン酸、デカントリカルボン酸、アセトキシプロパントリカルボン酸、アセトキシペンタントリカルボン酸、アセトキシヘプタントリカルボン酸、エタントトラカルボン酸、プロパントトラカルボン酸、ブタントトラカルボン酸、ペンタントトラカルボン酸、ドデカントトラカルボン酸、ペンタンペンタカルボン酸、アセトキシペンタンペンタカルボン酸、ペンタンヘキサカルボン酸、テトラデカンヘキサカルボン酸、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、エチレングリコールビス(β-アミノエチルエーテル)N, N, N', N'-四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン-N, N', N'-三酢酸、1, 3-ジアミノプロパン-2-オール-N, N, N', N'-四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン-N, N, N', N'-四酢酸、トリエチレントトラミン六酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、1, 6-ヘキサメチレンジアミン四酢酸、N-(2-カルボキシエチル)イミノ二酢酸等が例示される。

【0012】脂環族ポリカルボン酸としては、シクロヘキサントリカルボン酸、カンホ酸、トランス-カンホトリカルボン酸、シクロブタントトラカルボン酸、シクロペンタントトラカルボン酸、シクロヘキサントトラカルボン酸、テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3, 4-ジカルボキシ-1, 2, 3, 4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸(以下「TDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば、1位、5位、6位又は7位のメチル置換体、特に1-メチル置換体が推奨される。)、5-(コハク酸)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸(以下「SMSD」

6

と略記する。)、ビシクロ[2. 2. 2]オクター7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、シクロヘキサンヘキサカルボン酸、5, 6, 9, 10-テトラカルボキシトリシクロ(6. 2. 2. 0²⁷)-ドデカ-2, 11-ジエン(以下「PNDA」と略記する。)及びその低級アルキル置換体(例えば、3位、8位、11位又は12位のメチル置換体、特に3-メチル置換体が推奨される。)、1, 2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、6-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2, 3-トリカルボン酸、3, 5, 6-トリカルボキシノルボネン-2-酢酸、チオビス(ノルボネン-2, 3-ジカルボン酸)、ビシクロ[4. 2. 0]オクタン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、1, 1'-ビシクロプロパン-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸、1, 2-ビス(2, 3-ジメチル-2, 3-ジカルボキシシクロブチル)エタン、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸、トリシクロ[4. 2. 2. 0²⁵]デカン-9-エン-3, 4, 7, 8-テトラカルボン酸、2, 3, 4, 5, 6, 7, 12, 13-オクタヒドロフェナントレン-3, 4, 5, 6-テトラカルボン酸、1, 3, 5-トリメチル-1, 3, 5-シクロヘキサントリカルボン酸等が例示される。

【0013】芳香族ポリカルボン酸としては、ベンゼントリカルボン酸、ベンゼンテトラカルボン酸、ベンゾフェノントトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルフォンテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ペリレンテトラカルボン酸、ナフタレントトラカルボン酸、エチレングリコールトリメリット酸ジエステル(以下「TMEG」と略記する。)、ベンゼンヘキサカルボン酸、グリセリントリメリット酸トリエステル(以下「TMTA」と略記する。)、4, 4'-ジナフタル酸、ベンジジン-3, 3'-ジカルボキシ-N, N'-四酢酸、ジフェニルプロパントトラカルボン酸、アントラセンテトラカルボン酸、フタロシアニントトラカルボン酸等が例示される。

【0014】本発明に係るモノアミンとしては、以下に例示される脂肪族モノアミン、脂環族モノアミン及び芳香族モノアミンが挙げられる。

【0015】脂肪族モノアミンとしては、直鎖状又は分岐鎖状の炭素数4～18のアルキル基又は炭素数2～18のアルケニル基を有するモノアミンが挙げられ、具体的には、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、第2ブチルアミン、第3ブチルアミン、n-アミルアミン、第3アミルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、第3オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミ

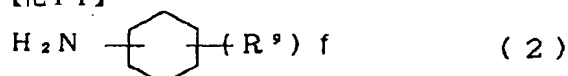
7

ン、 Δ ブタデシルアミン、オクタデシルアミン、オクタデセニルアミン、アリルアミン等が例示される。

【0016】脂環族モノアミンとしては、シクロプロピルアミン、シクロブチルアミン、シクロペンチルアミン、シクロヘキシルアミン、シクロヘプチルアミン、シクロオクチルアミン、シクロドデシルアミン等の他、一般式(2)又は一般式(3)で表される化合物が挙げられる。尚、これらの化合物には種々の異性体があるが、所定の効果を有する限り何れの異性体も適用できる。

【0017】

【化11】



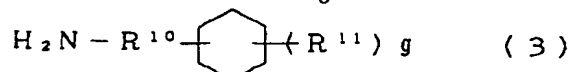
〔式中、 R^9 は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシル基、炭素数4~8のシクロアルキル基、フェニル基又はハロゲン原子を表す。fは1~5の整数を示す。〕

【0018】一般式(2)で表される脂環族モノアミンとしては、メチルシクロヘキシルアミン、エチルシクロヘキシルアミン、プロピルシクロヘキシルアミン、イソプロピルシクロヘキシルアミン、*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、第2ブチルシクロヘキシルアミン、第3ブチルシクロヘキシルアミン、*n*-アミルシクロヘキシルアミン、第3アミルシクロヘキシルアミン、ヘキシルシクロヘキシルアミン、ヘプチルシクロヘキシルアミン、*n*-オクチルシクロヘキシルアミン、2-エチルヘキシルシクロヘキシルアミン、第3オクチルシクロヘキシルアミン、ノニルシクロヘキシルアミン、デシルシクロヘキシルアミン、オクタデセニルシクロヘキシルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、ジエチルシクロヘキシルアミン、ジプロピルシクロヘキシルアミン、ジイソプロピルシクロヘキシルアミン、ジ*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、ジ第2ブチルシクロヘキシルアミン、ジ第3ブチルシクロヘキシルアミン、ジ*n*-アミルシクロヘキシルアミン、ジ第3アミルシクロヘキシルアミン、ジヘキシルシクロヘキシルアミン、トリメチルシクロヘキシルアミン、トリエチルシクロヘキシルアミン、トリプロピルシクロヘキシルアミン、トリイソプロピルシクロヘキシルアミン、トリ*n*-ブチルシクロヘキシルアミン、トリ第2ブチルシクロヘキシルアミン、トリ第3ブチルシクロヘキシルアミン、メトキシシクロヘキシルアミン、ジエトキシシクロヘキシルアミン、ジ*n*-ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ第2ブトキシシクロヘキシルアミン、ジ第3ブトキシシクロヘキシルアミン、クロロシクロヘキシルアミン、ジクロロシクロヘキシルアミン、ブロモシクロヘキシルアミン、ジブロモシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0019】

【化12】

8

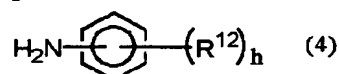


〔式中、 R^{10} は炭素数1~4の直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基を表す。 R^{11} は一般式(2)の R^9 と同義である。gは0~5の整数を示す。〕

【0020】一般式(3)で表される脂環族モノアミンとしては、シクロヘキサンメチルアミン、ジメチルシクロヘキサンメチルアミン、トリメチルシクロヘキサンメチルアミン、 α -シクロヘキシルエチルアミン、 β -シクロヘキシルエチルアミン、 α -シクロヘキシルプロピルアミン、 β -シクロヘキシルプロピルアミン、 γ -シクロヘキシルプロピルアミン、ジメトキシシクロヘキシルエチルアミン、ジクロロシクロヘキサンメチルアミン等が例示される。

【0021】芳香族モノアミンとしては、アニリン、ナフチルアミンの他、一般式(4)又は一般式(5)で表される化合物が挙げられる。

【0022】

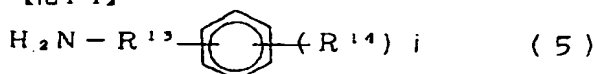


〔式中、 R^{12} は炭素数1~18のアルキル基、炭素数2~18のアルケニル基、炭素数1~6のアルコキシル基、炭素数4~8のシクロアルキル基又はフェニル基を表す。hは1~5の整数を示す。〕

【0023】一般式(4)で表される芳香族モノアミンとしては、メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、イソプロピルアニリン、*n*-ブチルアニリン、第2ブチルアニリン、第3ブチルアニリン、*n*-アミルアニリン、第3アミルアニリン、ヘキシルアニリン、ヘプチルアニリン、*n*-オクチルアニリン、2-エチルヘキシルアニリン、第3オクチルアニリン、ジメチルアニリン、ジエチルアニリン、ジプロピルアニリン、ジイソプロピルアニリン、ジ*n*-ブチルアニリン、ジ第2ブチルアニリン、ジ第3ブチルアニリン、トリメチルアニリン、トリエチルアニリン、トリプロピルアニリン、アミノスチレン、アニシジン、ジメトキシアニリン、ジエトキシアニリン、シクロヘキシルアニリン、 α -ミノジフェニル等が例示される。

【0024】

【化14】



〔式中、 R^{13} は一般式(3)の R^{10} と同義である。 R^{14} は一般式(2)の R^9 と同義である。iは0~5の整数を示す。〕

【0025】一般式(5)で表される芳香族モノアミンとしては、ベンジルアミン、ジメチルベンジルアミン、

トリメチルベンジルアミン、 α -フェニルエチルアミン、 β -フェニルエチルアミン、 α -フェニルプロピルアミン、 β -フェニルプロピルアミン、 γ -フェニルプロピルアミン、ジメトキシフェニルエチルアミン、ジクロロベンジルアミン等が例示される。

【0026】本発明に係るアミド系化合物の中でも、特に、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸（以下「BTC」と略記する。）、TDA、SMDS、トリメシン酸、トリカルバリル酸及び1, 3, 5-ペンタトリカルボン酸からなる群より選ばれるポリカルボン酸又はその酸無水物を酸成分とし、シクロヘキシルアミン、2-メチルシクロヘキシルアミン、3-メチルシクロヘキシルアミン、4-メチルシクロヘキシルアミン及びジメチルシクロヘキシルアミンからなる群より選ばれる脂環族アミンをアミン成分として調製されるアミド系化合物が推奨される。

【0027】本発明で用いられるポリプロピレン系樹脂とは、プロピレンを構成成分としてなる重合体であって、プロピレン単独重合体、プロピレンと他の α -オレフィン類（例えばエチレン、ブテン-1、ペンテン-1、4-メチルペンテン-1、ヘキセン-1等）や酢酸ビニル等とのランダム又はブロック共重合体或いは前記ポリプロピレン樹脂系と少量の熱可塑性樹脂（例えば、高密度ポリエチレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペンテン等）とのブレンドポリマーが例示される。特にプロピレン単独重合体、プロピレン-エチレンブロック共重合体系の樹脂に対して本発明に係るアミド系化合物の添加効果は大きい。

【0028】かかるポリプロピレン系樹脂を製造するために適用される触媒としては、一般に使用されているチーグラ-ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物（例えば、三塩化チタン、四塩化チタン等のチタンのハロゲン化物）を塩化マグネシウム等のハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に保持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物（トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド等）とを組み合わせる触媒系も使用できる。

【0029】ポリプロピレン系樹脂成分のメルトフローレート（以下「MFR」と略記する。JIS K 6758-1981）は、その適用する成形方法により適宜選択され、通常、0.1~200g/10分程度、好ましくは0.5~100g/10分程度である。

【0030】本発明に係るアミド系化合物の配合量は、所定の効果が得られる限り特に限定されず適宜選択することができるが、通常、ポリプロピレン系樹脂100重量部に対し0.001~5重量部程度、より好ましくは0.01~2重量部程度である。0.001重量部未満の場合には、所定の改質効果が得られにくく、5重量部を越えて配合した場合には配合量に見合うだけの改質効果が期待できず、実際のでないばかりか、不経済であっ

て、いずれの場合も好ましくない。

【0031】本発明に係る樹脂組成物には、必要に応じて安定剤（エポキシ化合物等）、酸化防止剤（フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物等）、抗菌剤、紫外線吸収剤（ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物等）、熱安定剤、光安定剤（ヒンダードアミン系化合物等）、中和剤、帯電防止剤、アンチプロッキング剤、難燃剤、重金属不活性剤、滑剤（脂肪酸金属塩）、分散剤、過酸化剤（有機過酸化剤）、有機・無機の顔料、充填剤（タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、パーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維等）、発泡剤、エラストマー、加工助剤、造粒剤等を本発明の効果を損なわない範囲で添加することができる。

【0032】かくして得られるポリプロピレン樹脂組成物は、成形性に優れ、強靱で、透明性に優れる。

【0033】本発明のポリプロピレン系樹脂組成物は、所定の成分を従来公知の混合装置（ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等）を用いて混合した後、一軸或いは二軸の押出機等で熔融混練して製造され、得られた樹脂組成物は、フィルム、シート、小型容器、注射器、日用雑貨品、自動車部品、コンテナ、家電部品、不織布等の樹脂材料として好適であり、その目的とする製品に応じて射出成形、押出成形、ブロー成形等の各種方法によって成形される。

【0034】

【実施例】以下、実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。尚、実施例における結晶化温度、曲げ弾性率は下記の方法に従って測定した。

【0035】樹脂組成物の調製：所定のポリプロピレン系樹脂100重量部に所定量のアミド系化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合後、20mmφの一軸押出機でペレット化する。

【0036】結晶化温度の測定：上記で得られたペレットをプレス成形機で厚さ0.5mmのシートに成形し、そのシートの結晶化温度をJIS K 7121に準拠して測定する。

【0037】曲げ弾性率の測定：上記で得られたペレットを射出成形機にかけ、厚さ4mmの試験片を得る。この試験片の曲げ弾性率をJIS K 7203に準拠して測定する。曲げ速度は10mm/分である。

【0038】実施例1~66

プロピレン-エチレンブロックコポリマー粉末（MFR=2g/10分、以下「樹脂1」という。）100重量部に所定のアミド系化合物を0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第1表~第3表に示す。

【0039】比較例1

樹脂1自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第3表に示す。

【表1】

第 1 表

	アミド系化合物	結晶化温度 (℃)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)
実施例 1	ビフェニルテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	125	11300
実施例 2	BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	129	13200
実施例 3	BTCテトラキス(4-メチルシクロヘキシルアミド)	122	10900
実施例 4	BTCテトラキス(n-ヘキシルアミド)	119	10900
実施例 5	BTCテトラキス(p-トルイジンアミド)	125	11800
実施例 6	BTCテトラアニリド	124	11200
実施例 7	BTCテトラシクロヘキサメチルアミド	128	12200
実施例 8	BTCテトラシクロヘキシルアミド	130	12800
実施例 9	BTCテトラシクロペンチルアミド	129	12500
実施例 10	BTCテトラシクロドデシルアミド	131	11200
実施例 11	BTCテトラシクロオクチルアミド	128	10700
実施例 12	BTCテトラベンジルアミド	125	11300
実施例 13	ベンゾフェノンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	116	10200
実施例 14	ジフェニルスルホンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	117	10200
実施例 15	SMSDテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	128	12700
実施例 16	SMSDテトラキス(o-トルイジンアミド)	127	12200
実施例 17	SMSDテトラキス(p-トルイジンアミド)	126	11800
実施例 18	SMSDテトラアニリド	128	11900
実施例 19	SMSDテトラシクロヘキサメチルアミド	129	11800
実施例 20	SMSDテトラシクロヘキシルアミド	129	13100
実施例 21	SMSDテトラシクロペンチルアミド	129	12100
実施例 22	SMSDテトラシクロドデシルアミド	131	11200
実施例 23	SMSDテトラシクロオクチルアミド	128	10600
実施例 24	SMSDテトラベンジルアミド	126	11400
実施例 25	ビフェニルエーテルテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	120	10200

【表2】

【表3】

第 2 表

	ア ミ ド 系 化 合 物	結晶化温度 (°C)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)
実施例 26	ビロメリット酸テトラシクロヘキシルアミド	127	11300
実施例 27	ビロメリット酸テトラベンジルアミド	125	10200
実施例 28	PND A テトラシクロヘキシルアミド	116	10200
実施例 29	TDA テトラキス (2-メチルシクロヘキシルアミド)	129	12500
実施例 30	TDA テトラキス (4-メチルシクロヘキシルアミド)	121	10500
実施例 31	TDA テトラキス (o-トルイジンアミド)	127	11000
実施例 32	TDA テトラキス (p-トルイジンアミド)	123	10200
実施例 33	TDA テトラアニリド	126	11700
実施例 34	TDA テトラシクロヘキシルアミド	130	12600
実施例 35	TDA テトラシクロデシルアミド	131	11000
実施例 36	TDA テトラシクロオクチルアミド	130	10600
実施例 37	TDA テトラシクロペンチルアミド	128	12000
実施例 38	TDA テトラベンジルアミド	122	10600
実施例 39	TME G テトラシクロヘキシルアミド	117	10200
実施例 40	TMT A テトラシクロヘキシルアミド	117	10300
実施例 41	シクロペンタンテンテトラカルボン酸テトラシクロヘキシルアミド	119	10200
実施例 42	2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル炭酸テトラシクロヘキシルアミド	129	12400
実施例 43	テトラデカンヘキサカルボン酸ヘキサシクロヘキシルアミド	124	10400
実施例 44	トリカルバリル酸トリアニリド	120	10700
実施例 45	トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド	126	11100
実施例 46	トリカルバリル酸トリリス (2-メチルシクロヘキシルアミド)	123	11400
実施例 47	トリカルバリル酸トリリス (4-メチルシクロヘキシルアミド)	124	11500
実施例 48	トリカルバリル酸トリリス (2, 3-ジメチルシクロヘキシルアミド)	123	11300
実施例 49	トリカルバリル酸トリシクロヘキサメチルアミド	125	11200
実施例 50	1, 3, 5-ペンタントリカルボン酸トリアニリド	127	11200

13

(7)

14

特許 3401868

第3表

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)
実施例51	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	128	11300
実施例52	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	128	11300
実施例53	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	124	11200
実施例54	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	127	12000
実施例55	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	121	10500
実施例56	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	123	10500
実施例57	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	123	11400
実施例58	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	127	12000
実施例59	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	124	10700
実施例60	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	125	11900
実施例61	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	122	11100
実施例62	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	124	11200
実施例63	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	124	11600
実施例64	トリメシン酸トリシクロヘキシルアミド	122	10200
実施例65	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	127	11200
実施例66	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	125	10300
比較例1	-	114	10000

【0040】実施例67～74

40

プロピレンホモポリマー粉末 (MFR=14g/10分、以下「樹脂2」という。) 100重量部に第2表に示すアミド系化合物0.2重量部添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第4表に示す。

【0041】比較例2

樹脂2自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第4表に示す。

【表4】

第 4 表

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)
実施例 67	BTCテトラシクロヘキシルアミド	129	18600
実施例 68	BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	130	19000
実施例 69	SMSDテトラシクロヘキシルアミド	129	19100
実施例 70	SMSDテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	127	18600
実施例 71	トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド	122	17100
実施例 72	トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド	123	17600
実施例 73	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	128	17100
実施例 74	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	128	17200
比較例 2	-	113	13100

【0042】実施例 75～82

プロピレン-エチレンランダムコポリマー粉末 (MFR = 14 g/10分、以下「樹脂 3」という。) 100重量部に第 3 表に示すアミド系化合物 0.2 重量部を添加して調製した樹脂組成物の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得られた結果を第 5 表に示す。

【0043】比較例 3

樹脂 3 自体の結晶化温度及び曲げ弾性率を測定した。得

られた結果を第 5 表に示す。

【表 5】

	アミド系化合物	結晶化温度 (°C)	曲げ弾性率 (Kg/cm ²)
実施例 75	BTCテトラシクロヘキシルアミド	113	6900
実施例 76	BTCテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	112	7100
実施例 77	SMSDテトラシクロヘキシルアミド	112	7000
実施例 78	SMSDテトラキス(2-メチルシクロヘキシルアミド)	112	6900
実施例 79	トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド	102	6800
実施例 80	トリカルバリル酸トリシクロヘキシルアミド	103	6900
実施例 81	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	114	6800
実施例 82	1,3,5-ペンタントリカルボン酸トリシクロヘキシルアミド	113	6800
比較例 3	-	94	5500

【0044】

【発明の効果】ポリプロピレン樹脂に対し、本発明に係るアミド系化合物を配合することにより、結晶化温度が高く、且つ曲げ弾性率が大幅に改善されたポリプロピレン系樹脂組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 川原 康行
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
新日本理化株式会社内
(72)発明者 梁 吉孝
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
新日本理化株式会社内

(72)発明者 北川 宏
京都府京都市伏見区葭島矢倉町13番地
新日本理化株式会社内

(56)参考文献 特開 昭50-12134 (J P, A)
特開 昭50-77441 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B 名)
C08L 23/00 - 23/36
C08K 3/00 - 13/08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-192496

(43)Date of publication of application : 12.07.1994

(51)Int.Cl.

C08L 23/10

C08K 5/20

(21)Application number : 05-269840

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 30.09.1993

(72)Inventor : MIZOGUCHI KAZUAKI
YOSHIMURA MASAFUMI
IKEDA NAOKI
SADAMITSU KIYOSHI
KAWAHARA YASUYUKI
YANA YOSHITAKA
KITAGAWA HIROSHI

(30)Priority

Priority number : 04308233

Priority date : 22.10.1992

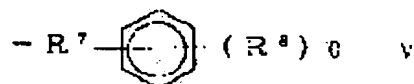
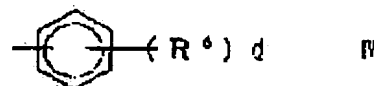
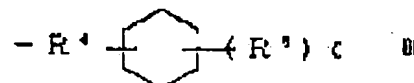
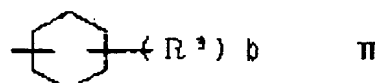
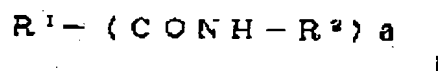
Priority country : JP

(54) POLYPROPYLENE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the crystallizability and rigidity of a PP resin by adding a specified amide compound thereto.

CONSTITUTION: 100 pts.wt. PP resin is mixed with 0.001-5 pts.wt. amide compound of formula I (wherein R¹ is an aliphatic, alicyclic or aromatic polycarboxylic acid residue; R² is alkyl, alkenyl, cycloalkyl, cycloalkenyl, phenyl, naphthyl or a group of any one of formulas II to V; R³, R⁵, R⁶ and R⁸ are each alkyl, alkenyl, alkoxy, cycloalkyl, phenyl or halogen; R⁴ and R⁷ are each linear or branched alkylene; a is 3 to 6; b and d are each 1 to 5; c and e are each 0 to 5; and a R²s, b R³s, c R⁶s and e R⁸s are each an independent group).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.09.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3401868

[Date of registration] 28.02.2003

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office